

SEPARATOR AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

Patent number: JP2002190291
Publication date: 2002-07-05
Inventor: SHINOHARA YASUO; TSUJIMOTO YOSHIFUMI
Applicant: SUMITOMO CHEMICAL CO
Classification:
- international: H01M2/16; H01M10/40
- european:
Application number: JP20000390706 20001222
Priority number(s): JP20000390706 20001222

Report a data error here

Abstract of JP2002190291

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator for a lithium ion secondary battery where safety is improved, and the lithium ion secondary battery using the same. **SOLUTION:** [1] A separator for the lithium ion secondary battery comprising a polyolefin porous membrane and a polyester resin porous membrane. [2] A separator for the lithium ion secondary battery comprising laminate of the polyolefin porous membrane and the polyester resin porous membrane. [3] The separator for the lithium ion secondary battery comprising laminate of the polyolefin porous film and the polyester resin porous film, and bonding both with an adhesive. [4] In a nonaqueous electrolyte lithium ion battery containing a positive electrode sheet, a separator, a nonaqueous electrolyte and a negative electrode sheet, the lithium ion secondary battery formed by using either one of the separators mentioned in [1] to [3] as the separator.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-190291

(P2002-190291A)

(43) 公開日 平成14年7月5日 (2002.7.5)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターミナル* (参考)

H 0 1 M 2/16
10/40H 0 1 M 2/16
10/40L 5 H 0 2 1
Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-390706 (P2000-390706)

(22) 出願日 平成12年12月22日 (2000. 12. 22)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 篠原 泰雄

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 辻本 佳史

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セパレータおよびリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】さらに安全性が向上したリチウムイオン二次電池用セパレータおよびそれを用いたリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】〔1〕ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜とからなるリチウムイオン二次電池用セパレータ。

〔2〕ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜とを積層してなるリチウムイオン二次電池用セパレータ。

〔3〕ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜とを積層し、両者を接着剤で結合してなるリチウムイオン二次電池用セパレータ。

〔4〕正極シート、セパレータ、非水電解液および負極シートを含む非水電解液リチウムイオン電池において、該セパレータとして前記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のセパレータを用いてなるリチウムイオン二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜とからなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項2】ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜とを積層してなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項3】ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜とを積層し、両者を接着剤で結合してなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項4】ポリオレフィン多孔質膜がポリプロピレン多孔質膜および／またはポリエチレン多孔質膜である請求項1～3のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項5】ポリエステル樹脂多孔質膜が不織布、紙または織布である請求項1～4のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項6】ポリエステル樹脂がポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートおよび／またはこれらの樹脂の共重合体からなる請求項1～5のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項7】請求項1～6のいずれかに記載のポリエステル樹脂多孔質膜の厚さが5～50 μm であり、その空隙率が40～95体積％であるリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項8】請求項1～7のいずれかに記載のポリエステル樹脂多孔質膜が3デニール以下のポリエステル樹脂繊維を用いて、不織布、紙または織布にしてカレンダー処理してなるリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項9】請求項1～8のいずれかに記載のポリエステル樹脂多孔質膜が3デニール以下のポリエステル樹脂繊維をバインダー繊維と混合して、得られた繊維を不織布、紙または織布にして加熱カレンダー処理してなるリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項10】正極シート、セパレータ、非水電解液および負極シートを含む非水電解液リチウムイオン電池において、該セパレータとして請求項1～9のいずれかに記載のセパレータを用いてなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン二次電池用セパレータおよびそれを用いたリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯用電子機器や電池使用機器は、小型化が急速に進展しているが、それに伴いそれら電子機器の電源として使用される二次電池についても小型化、軽量化の要求が増してきている。リチウムイオン二次電池は、高電圧、高エネルギー密度が期待されるの

で、そのような用途に用いられている。リチウムイオン二次電池において、正極と負極を隔絶するセパレータとして、ポリオレフィン製の多孔質膜が優れた特性を有するので、多用されている。しかしながら、さらに小型化と高エネルギー密度化が望まれている状況では、さらに安全性を高めることができるセパレータが要望されていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、さらに安全性が向上したリチウムイオン二次電池用セパレータおよびそれを用いたリチウムイオン二次電池を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題をみて鋭意検討した結果、ポリオレフィン製の多孔質膜にポリエステル樹脂多孔質膜を組み合わせた場合、安全性がさらに向上することを見出し本発明に至った。

【0005】すなわち、本発明は、〔1〕ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜とからなるリチウムイオン二次電池用セパレータに係るものである。

【0006】さらに、本発明は、〔2〕ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜とを積層してなるリチウムイオン二次電池用セパレータに係るものである。

【0007】さらに、本発明は、〔3〕ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜とを積層し、両者を接着剤で結合してなるリチウムイオン二次電池用セパレータに係るものである。

【0008】また、本発明は、〔4〕正極シート、セパレータ、非水電解液および負極シートを含む非水電解液リチウムイオン電池において、該セパレータとして前記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のセパレータを用いてなるリチウムイオン二次電池に係るものである。

【0009】

【発明の実施の形態】次に、本発明を詳細に説明する。本発明のリチウムイオン二次電池用セパレータは、ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜とからなることを特徴とする。さらに、本発明のリチウムイオン二次電池用セパレータは、ポリオレフィン多孔質膜とポリエチレンテレフタレート不織布とを積層してなることを特徴とする。また、本発明のリチウムイオン二次電池用セパレータは、ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜とを積層し、両者を接着剤で結合してなることを特徴とする。

【0010】本発明におけるポリオレフィン多孔質膜は、ポリオレフィンからなる多孔質膜である。該多孔質膜の空隙の大きさ、または該空隙が円柱に近似できるときは円柱の直径（以下、孔径ということがある）は、3 μm 以下が好ましく、1 μm 以下がさらに好ましく、さらに好ましくは0.1 μm 以下である。該空隙の平均の

大きさまたは孔径が $3\mu\text{m}$ を超える場合には、正極や負極の主成分である炭素粉やその小片が脱落したときに、短絡しやすいなどの問題が生じる可能性がある。該ポリオレフィン多孔質膜の空隙率は、 $30\sim 80$ 体積%が好ましく、さらに好ましくは $40\sim 70$ 体積%である。このような範囲の場合には、電解液の保持量が充分であり、かつ該フィルムの強度も充分であり、またシャットダウン機能も充分であるので好ましい。該膜の厚みは、 $3\sim 30\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $5\sim 20\mu\text{m}$ である。このような範囲の場合には、シャットダウン機能が充分であり、高電気容量化が充分に達成できるので好ましい。

【0011】ポリオレフィンとしては、 $80\sim 180^\circ\text{C}$ で軟化し多孔質の空隙が閉塞され、かつ電解液に溶解しないポリオレフィンが好ましい。具体的には、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレンなどのポリエチレン、ポリプロピレンなどから選ばれた少なくとも1種のポリオレフィンが挙げられる。該ポリオレフィン多孔質フィルムは、必要に応じて無機または有機の微粒子を含有することができる。

【0012】本発明におけるポリエステル樹脂多孔質膜は、電池の小型化の要望のために、厚さが $5\sim 50\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $8\sim 20\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、その空隙率が $40\sim 95$ 体積%であることが好ましく、 $50\sim 80$ 体積%であることがさらに好ましい。ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートおよび/またはこれらの樹脂の共重合体が挙げられ、ポリエチレンテレフタレートが好ましい。

【0013】本発明におけるポリエステル樹脂多孔質膜の形態は、不織布、紙または織布が挙げられる。該ポリエステル樹脂多孔質膜の原料繊維は、短繊維でも長繊維でもよく、得られる多孔質膜の厚さ、空隙率の観点より、3デニール以下のポリエステル樹脂繊維が好ましい。

【0014】該ポリエステル樹脂多孔質膜は、3デニール以下のポリエステル樹脂繊維を用いて、不織布、紙または織布にしてカレンダー処理して得られるものが厚さの点で好ましい。

【0015】さらに、該ポリエステル樹脂多孔質膜は、ポリエステル樹脂の組成または融点の異なる少なくとも2種類の繊維からなることが好ましい。具体的には、該ポリエステル樹脂多孔質膜は、3デニール以下のポリエステル樹脂繊維をバインダー繊維と混合して、得られた混合繊維を不織布、紙または織布にして加熱カレンダー処理して得られるものが好ましい。ここで、バインダー繊維としては、ガラス転移温度が 60°C 前後、例えば $50\sim 80^\circ\text{C}$ の樹脂からなる繊維が挙げられ、該樹脂からなる繊維としてポリエステル樹脂からなる繊維が挙げられ、特にポリエチレンテレフタレート繊維からなる繊維

が好ましい。さらに、該バインダー繊維として、高融点の樹脂が芯となり、芯の周囲を低融点の樹脂が被覆している繊維も挙げられる。

【0016】本発明のセパレータにおいて、ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜の積層方法には、種々の方法が可能である。2層の接合を行わず、単なる重ね合わせでも良いが、取扱い性の点からは積層固定する方が好ましい。固定方法としては、接着剤による方法、熱融着による方法などが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0017】本発明のリチウムイオン二次電池は、正極シート、セパレータ、非水電解液および負極シートを含む非水電解液リチウムイオン電池において、該セパレータとして前記のセパレータを用いてなることを特徴とする。本発明における正極シートは、正極活物質、導電材および結着剤を含む合剤を集電体上に担持したものを用いる。具体的には、該正極活物質として、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料を含み、導電材として炭素質材料を含み、結着剤として熱可塑性樹脂などを含むものを用いることができる。該リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料としては、V、Mn、Fe、Co、Niなどの遷移金属を少なくとも1種含むリチウム複合酸化物が挙げられる。中でも好ましくは、平均放電電位が高いという点で、コバルト/リチウム複合酸化物、ニッケルとニッケル以外の遷移金属またはアルミを含有するリチウムとの複合酸化物、などの $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造を母体とする層状リチウム複合酸化物、リチウムマンガンスピネルなどのスピネル型構造を母体とするリチウム複合酸化物が挙げられる。

【0018】該結着剤としての熱可塑性樹脂としては、ポリビニリデンフロライド、ビニリデンフロライドの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンの共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレンの共重合体、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレンの共重合体、熱可塑性ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられる。またこれらを用いる場合、溶液、エマルジョン、ホットメルトなどの形態による方法があるが、これらに限定されるものではない。

【0019】該導電剤としての炭素質材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラックなどが挙げられる。導電材として、それぞれ単独で用いてもよいし、例えば人造黒鉛とカーボンブラックとを混合して用いるといった複合導電材系を選択してもよい。本発明における負極としては、黒鉛、非晶質炭素等が挙げられる。

【0020】本発明のリチウムイオン電池で用いる非水電解質溶液としては、例えばリチウム塩を有機溶媒に溶

解させた非水電解質溶液を用いることができる。リチウム塩としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 LiAlCl_4 などのうち1種または2種以上の混合物が挙げられる。リチウム塩として、これらの中でもフッ素を含む LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、および $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むものを用いることが好ましい。

【0021】本発明の非水電解液で用いる有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、1,2-ジ(メトキシカルボニルオキシ)エタンなどのカーボネート類；1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、γ-ブチロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；3-メチル-2-オキサゾリドンなどのカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-プロパンサルトンなどの含硫黄化合物、または上記の有機溶媒にフッ素置換基を導入したものをを用いることができるが、通常はこれらのうちの2種以上を混合して用いる。

【0022】これらの中でもカーボネート類を含む混合溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネート、または環状カーボネートとエーテル類の混合溶媒がさらに好ましい。環状カーボネートと非環状カーボネートの混合溶媒としては、動作温度範囲が広く、負荷特性に優れ、かつ負極の活物質として天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料を用いた場合でも難分解性であるという点で、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含む混合溶媒が好ましい。

【0023】本発明における負極シートとしては、例えばリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料、リチウム金属またはリチウム合金などを用いることができる。リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維、有機高分子化合物焼成体などの炭素質材料、正極よりも低い電位でリチウムイオンのドーブ・脱ドーブを行う酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物が挙げられる。炭素質材料として、電位平

坦性が高く、また平均放電電位が低いと正極と組み合わせる場合大きなエネルギー密度が得られるという点で、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料を主成分とする炭素質材料が好ましい。

【0024】また、液体の電解質と組み合わせて用いる場合において、該液体の電解質がエチレンカーボネートを含むときには、ポリエチレンカーボネートを含む負極を用いると、サイクル特性と大電流放電特性が向上するので好ましい。炭素質材料の形状は、例えば天然黒鉛のような薄片状、メソカーボンマイクロビーズのような球状、黒鉛化炭素繊維のような繊維状、または微粉末の凝集体などのいずれでもよく、必要に応じて結着剤としての熱可塑性樹脂を添加することができる。熱可塑性樹脂としては、ポリビニリデンフロライド、ポリビニリデンフロライドの共重合体、ビニリデンフロライド-ヘキサフロロプロピレン-テトラフルオロエチレンの共重合体、熱可塑性ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられる。負極として用いられる酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物としては、例えばスズ酸化物を主体とした非晶質化合物のような、周期率表の13、14、15族を主体とした結晶質または非晶質の酸化物などが挙げられる。これらについても、必要に応じて導電材としての炭素質材料、結着剤としての熱可塑性樹脂を添加することができる。

【0025】本発明の非水電解液イオン電池で用いる負極集電体としては、Cu、Ni、ステンレスなどを用いることができるが、特にリチウムイオン電池においてはリチウムと合金を作り難く、かつ薄膜に加工しやすいという点でCuが好ましい。該負極集電体に負極活物質を含む合剤を担持させる方法としては、加圧成型する方法、または溶媒などを用いてペースト化し集電体上に塗布乾燥後プレスするなどして圧着する方法が挙げられる。

【0026】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明を詳しく説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

〔試験方法の説明〕

【0027】フィルムの厚み測定方法：得られたフィルムの厚みはJIS規格 K7130-1992 に従い測定した。

空隙率：フィルムを一辺の長さ10cmの正方形に切り取り、重量W(g)と厚みD(cm)を測定した。サンプル重量を真比重で割り、次式より空隙率(体積%)を求めた。

$$\text{空隙率}(\%) = 100 - \{(W/\text{真比重}/D/100) \times 100\}$$

圧壊試験方法：作成した電池の側周中央部を直径30mmの鉄製丸棒で電池の1/4径まで圧縮して、内圧上昇を調べた。

釘刺試験方法：作成した電池の側面から釘を刺して、電池の温度上昇を調べた。

【0028】実施例1

ポリオレフィン多孔質膜として、東燃株式会社製の厚さ16 μ mのポリエチレン多孔質膜（空隙率40%）を用いた。ポリエチレンテレフタレート不織布として、廣瀬製紙株式会社製の厚さ20 μ mのポリエチレンテレフタレート不織布（0132-HT-8、空隙率73%）を用いた。これらを積層してセパレータとして用いた。正極として、LiCoO₂を用い、負極として黒鉛を用いて、円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。得られた電池に対して、圧壊試験と釘刺試験を行なった。その結果を表1に示す。表1の圧壊試験において、×は、著しい内圧上昇が認められたことを示し、○は、穏やかな内圧上昇しか認められなかったことを示す。表1の釘刺試験において、×は、釘刺して著しい温度上昇が認められたことを示し、○は、釘刺して穏やかな温度上昇しか認められなかったことを示す。

【0029】実施例2

ポリオレフィン多孔質膜として、東燃株式会社製の厚さ16 μ mのポリエチレン多孔質膜（空隙率40%）を用いた。ポリエチレンテレフタレート不織布として、廣瀬製紙株式会社製の厚さ12 μ mのポリエチレンテレフタレート不織布（0132-HT-8H、空隙率54%）を用いた。これらを積層してセパレータとして用いた。正極として、LiCoO₂を用い、負極として黒鉛を用いて、円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。得られた電池に対して、圧壊試験と釘刺試験を行なった。その結果を表1に示す。

【0030】実施例3

ポリオレフィン多孔質膜として、東燃株式会社製の厚さ16 μ mのポリエチレン多孔質膜（空隙率40%）を用いた。ポリエチレンテレフタレート不織布として、廣瀬製紙株式会社製の厚さ15 μ mのポリエチレンテレフタレート不織布（032-HT-8H、空隙率61%）を用いた。これらを積層してセパレータとして用いた。正極として、LiCoO₂を用い、負極として黒鉛を用いて、円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。得られた電池に対して、圧壊試験と釘刺試験を行なった。そ

の結果を表1に示す。

【0031】実施例4

ポリオレフィン多孔質膜として、東燃株式会社製の厚さ16 μ mのポリエチレン多孔質膜（空隙率40%）を用いた。ポリエチレンテレフタレート不織布として、廣瀬製紙株式会社製の厚さ11 μ mのポリエチレンテレフタレート不織布（012-HT-8H、空隙率47%）を用いた。これらを積層してセパレータとして用いた。正極として、LiCoO₂を用い、負極として黒鉛を用いて、円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。得られた電池に対して、圧壊試験と釘刺試験を行なった。その結果を表1に示す。

【0032】比較例1

セパレータとして、東燃株式会社製の厚さ16 μ mのポリエチレン多孔質膜（空隙率40%）を用いる以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。得られた電池に対して、圧壊試験と釘刺試験を行なった。その結果を表1に示す。

【0033】比較例2

セパレータとして、東燃株式会社製の厚さ25 μ mのポリエチレン多孔質膜（空隙率40%）を用いる以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。得られた電池に対して、圧壊試験と釘刺試験を行なった。その結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

	圧壊試験 (15mm/sec)	釘刺試験 (25mm/sec)
実施例1	○	○
実施例2	○	○
実施例3	○	○
実施例4	○	○
比較例1	×	×
比較例2	×	×

【0035】

【発明の効果】本発明のリチウムイオン二次電池用セパレータを用いることにより、従来よりさらに安全性が向上したリチウムイオン二次電池が得られる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H021 AA06 BB11 CC02 CC04 EE04
EE08 EE15 HH00 HH02 HH03
5H029 AJ12 AK03 AL02 AL04 AL06
AL07 AL08 AL12 AM02 AM03
AM04 AM05 AM07 CJ05 DJ04
DJ13 DJ15 EJ12 EJ14 HJ00
HJ04 HJ09